

JP-A-2003-26867

[0071]

[Chemical 23]

(3)

[0072]

A comb-shaped diol (compound D) is included in comb-shaped diols each having two secondary hydroxyl groups and three hydrophobic chains in the molecule represented by the above-described formula (3). In the formula (3), R<sup>1</sup> represents a hydrocarbon group such as an alkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group or an aryl group, or a nitrogen-containing hydrocarbon group such as a dialkylaminoalkyl group and, more preferably, a straight-chain or branched-chain alkyl group having from 4 to 18 carbon atoms in total.

[0073]

R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> each individually represent a hydrocarbon group such as an alkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group or an aryl group each having from 4 to 21 carbon atoms and, more preferably, a straight-chain or branched-chain alkyl group having from 4 to 18 carbon atoms in total. Further, a part or all of hydrogen in hydrocarbon groups R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be substituted by a halogen atom such as fluorine, chlorine,

bromine or iodine.  $R^2$  and  $R^3$  may be same with or different from each other and, more preferably, same with each other.

[0074]

Y and Y' each individually represent hydrogen, a methyl group or a  $\text{CH}_2\text{Cl}$  group, in which Y and Y' may be same with or different from each other and, more preferably, same with each other. Z and Z' each individually represent oxygen, sulfur or a  $\text{CH}_2$  group, in which Z and Z' may be same with or different from each other and, more preferably, same with each other. Further more preferably, Z and Z' simultaneously represent oxygen.

[0075]

n represents an integer of from 0 to 15, when Z represents oxygen, while n represents 0, when Z represents sulfur or a  $\text{CH}_2$  group. Further, n' represents an integer of from 0 to 15, when Z' represents oxygen, while n' represents 0, when Z' represents sulfur or a  $\text{CH}_2$  group. n and n' may be same with or different from each other and, more preferably, same with each other. As for a more preferable structure of the comb-shaped diol (compound D), a comb-shaped diol represented by the following formula (8) is mentioned:

[0076]

[Chemical 24]

(8).

[0077]

In the formula (8),  $R^1$  represents a straight-chain or branched-chain alkyl group having from 4 to 18 carbon atoms;  $R^2$  and  $R^3$  each individually represent a straight-chain or branched-chain alkyl group having from 4 to 18 carbon atoms, in which  $R^2$  and  $R^3$  are same with each other. Polyurethane (B1) having a comb-shaped hydrophobic group is, as shown in the formula as described below, synthesized by a reaction among two hydroxyl groups of each of polyoxyalkylene polyol (compound A) and the comb-shaped diol (compound D) and two NCO groups of the polyisocyanato compound (compound B). Polyurethane in which a mol ratio of a repeating unit (a) is (1-x) and that of a repeating unit (b) is x can be obtained by performing the reaction under the condition that the mol ratio of the compound A to the compound D is in the ratio of (1-x):x.

[0078]

[Chemical 25]



[0079]

A production method for the above-described polyurethane (B1) is described in JP-A-11-343328.

[Polyurethane (B2)]

The polyurethane (B2) capable of being used as the polymer compound (B) according to the present invention is a

polymer compound having a comb-shaped hydrophobic group which can be obtained by allowing a polyoxyalkylene polyol and a comb-shaped diol to be linked with each other by using polyisocyanate and has a repeating unit (a) represented by the above-described formula (5) and a repeating unit (b) represented by the above-described formula (7), in which the mol ratio of the repeating unit (a) is from 0.35 to 0.99 and, more preferably, 0.35 to 0.90, while the mol ratio of the repeating unit (b) is from 0.01 to 0.65 and, more preferably, 0.10 to 0.65.

[0080]

The repeating unit (a) constituting this polyurethane (B2) is represented by the above-described formula (5) and is same with the repeating unit (a) which constitutes the polyurethane (B1). The repeating unit (b) which constitutes the polyurethane (B2) is represented by the following formula (7):

[0081]

[Chemical 26]

(7).

[0082]

In the above-described formula (7), B is a residue (divalent group) of a polyisocyanato compound (compound B) OCN-B-NCO which has been deprived of an isocyanato selected

from the group consisting of polyisocyanatos each having from 3 to 18 carbon atoms in total and is same with B in the above-described formula (5). D' is a residue of the comb-shaped diol (compound D') which has been deprived of a hydroxyl group represented by the following formula (4):

[0083]

[Chemical 27]

(4).

[0084]

In the formula (4), R<sup>5</sup> represents a hydrocarbon group having from 1 to 20 carbon atoms such as an alkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group or an aryl group and, more preferably, a straight-chain or branched-chain alkyl group having from 4 to 18 carbon atoms. R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are the same as R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> in the above-described formula (3), respectively, and each individually represent a hydrocarbon group having from 4 to 21 carbon atoms such as an alkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group or an aryl group and, more preferably, a straight-chain or branched-chain alkyl group having from 4 to 18 carbon atoms.

[0085]

Further, a part or all of hydrogen in hydrocarbon groups R<sup>5</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be substituted by a halogen atom such as fluorine, chlorine, bromine or iodine. R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be same with or

different from each other and, more preferably, same with each other. Y, Y' and Y'' each individually represent hydrogen, a methyl group or a CH<sub>2</sub>Cl group, in which Y, Y' and Y'' may be same with or different from one another and, more preferably, same with one another.

[0086]

R<sup>4</sup> represents an alkylene group having from 2 to 4 carbon atoms in total; k represents an integer of from 0 to 15. n represents an integer of from 0 to 15, when Z represents oxygen, while n represents 0, when Z represents sulfur or a CH<sub>2</sub> group. Further, n' represents an integer of from 0 to 15, when Z' represents oxygen, while n' represents 0, when Z' represents sulfur or a CH<sub>2</sub> group. n and n' may be same with or different from each other and, more preferably, same with each other.

[0087]

As for a more preferable structure of the comb-shaped diol (compound D'), a comb-shaped diol represented by the following formula (9) is mentioned:

[0088]

[Chemical 28]

(9).

[0089]

In the formula (9), R<sup>5'</sup> represents a straight-chain or branched-chain alkyl group having from 1 to 18 carbon atoms;

and  $R^{2'}$  and  $R^{3'}$  each individually represent a straight-chain or branched-chain alkyl group having from 4 to 18 carbon atoms, in which  $R^{2'}$  and  $R^{3'}$  are the same with each other. Further,  $R^{4'}$  represents a 1,2-ethylene group, a 1,3-propylene group or a 1,4-butylene group. Polyurethane (B2) having a comb-shaped hydrophobic group is, as shown in the formula as described below, synthesized by a reaction among two hydroxyl groups of each of polyoxyalkylene polyol (compound A) and the comb-shaped diol (compound D') and two NCO groups of the polyisocyanato compound (compound B). Polyurethane in which a mol ratio of a repeating unit (a) is  $(1-x)$  and that of a repeating unit (c) is  $x$  can be obtained by performing the reaction under the condition that the mol ratio of the compound A to the compound D' is in the ratio of  $(1-x):x$ .

[0106]

[Production Example 1]

[Production of comb-shaped diol (D-1)]

A 500-ml round-bottomed flask was provided with a magnetic stirrer, a thermometer and a dropping funnel. 64.6 g of 2-ethylhexylamine (manufactured by Kanto Kagaku) was charged in the flask and, then, an inside of the flask was displaced with nitrogen.

[0107]

Next, the flask was heated to 60°C in an oil bath and, then, 220.0 g of 2-ethylhexyl glycidyl ether (trade name: ADEKA GLYCIROL ED518; epoxy value: 220; manufactured by Asahi Denka Co., Ltd.) was dropped from the dropping funnel consuming 40 minutes while stirring. After such dropping was completed, the temperature of the oil bath was raised to 80°C, to thereby heat the flask for 10 hours. Subsequently, the temperature of the oil bath was raised to 160°C and, then, a small amount of unreacted article was distilled off in such a reduced pressure as 3 mmHg by using a vacuum pump, to thereby obtain a comb-shaped diol (D-1) (average molecular weight: 537, determined from OH value) added with 2-ethylhexyl glycidyl ether at a ratio of 2 mol per mol of 2-ethylhexylamine with a yield of 90%. This diol (D-1) is represented by the following formula:

[0108]



[Chemical 30]

[0109]

[Production Example 2]

[Production of comb-shaped diol (D'-1)]

From 110.9 g of 3-dodecyloxypropylamine (manufactured by Koei Chemical Industry Co., Ltd.) and 277.1 g of dodecyl glycidyl ether (trade name: ADEKAGLYCIROL ED502; epoxy value: 304; manufactured by Asahi Denka Co., Ltd.), a comb-shaped diol (D'-1) (average molecular weight: 802, determined from OH value) added with dodecyl glycidyl ether at a ratio of 2 mol per mol of 3-dodecyloxypropylamine was obtained with the same procedures as those in Production Example 1 with a yield of 90%. This diol (D'-1) is represented by the following formula:

[0110]

[Chemical 31]

[0111]

(Production Example 3)

[Production of comb-shaped diol (D'-2)]

From 93.7 g of 3-dodecyloxypropylamine (manufactured by Koei Chemical Industry Co., Ltd.) and 220.0 g of 2-ethylhexyl glycidyl ether (trade name: ADEKAGLYCIROL ED518; epoxy value:

220; manufactured by Asahi Denka Co., Ltd.), a comb-shaped diol (D'-2) (average molecular weight: 620, determined from OH value) added with 2-ethylhexyl glycidyl ether at a ratio of 2 mol per mol of 3-dodecyloxypropylamine was obtained with the same procedures as those in Production Example 1 with a yield of 90%. This diol (D'-2) is represented by the following formula:

[0112]

[Chemical 32]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26867

(P2003-26867A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 F 0 7 1
C 0 8 G 18/50		C 0 8 G 18/50	A 4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/00	C E S	C 0 8 J 5/00	C E S 4 J 0 3 4
// (C 0 8 L 23/00 75:08)		C 0 8 L 75:08	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2002-133155 (P2002-133155)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成14年5月8日 (2002.5.8)	(72) 発明者	山 本 実 裕 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会 社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-138397 (P2001-138397)	(72) 発明者	三 塚 雅 彦 千葉県袖ヶ浦市長湊580-32 三井化学株 式会社内
(32) 優先日	平成13年5月9日 (2001.5.9)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその用途

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明の樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂 (A) と、特定の高分子化合物 (B) たとえばポリウレタン (B1) もしくは (B2) とを特定割合で含有してなる。該成分 (B) は、特定の繰り返し単位 (a) と特定の繰り返し単位 (b) とからなり、繰り返し単位 (a) のモル比率が0.35~0.99であり、繰り返し単位 (b) のモル比率が0.01~0.65であるポリウレタン (B1) ないしポリウレタン (B2) である。本発明のポリオレフィン成形品は、上記樹脂組成物からなる。

【効果】 本発明によれば、特別な処理工程を要することなく、親水化効果が良好で、かつ、その親水化効果の持続性に優れた表面を有するポリオレフィン成形品、すなわち、接着性、塗装性、印刷性、メッキ性、帯電防止性、防曇性、流滴性に優れた成形品を調製できる樹脂組成物およびその成形品を提供できる。

【特許請求の範囲】

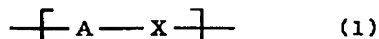
【請求項1】ポリオレフィン樹脂(A) 50~99重量部と、

楕形疎水基を有する高分子化合物(B) 1~50重量部

【成分(A)と成分(B)との合計量は100重量部である】と含有してなる樹脂組成物であり、

該高分子化合物(B)は、下式(1)

【化1】

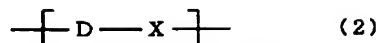


【式中、Aは、少なくとも両末端に水酸基を有し、かつ、数平均分子量(Mn)が400~100,000のポリオキシアルキレンポリオール(化合物A)HO-A-OHの脱水酸基残基(2価基)であり、

Xは、2価基Aと、2価基Aないし下式(2)の2価基Dとを連結し得る、全炭素原子数が3~18の2価基である。】で表わされる繰り返し単位(a)と、

下式(2)

【化2】

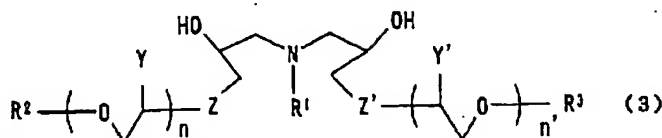


【式中、Dは、分子内に炭素原子数4~21の炭化水素基(1価基)を少なくとも2個以上有する楕形ジオールHO-D-OHの脱水酸基残基(2価基)であり、

Xは、2価基Dと、前記式(1)の2価基Aないし2価基Dとを連結し得る、全炭素原子数が3~18の2価基である。】で表わされる繰り返し単位(b)とからなり、繰り返し単位(a)のモル比率が0.35~0.99であり、繰り返し単位(b)のモル比率が0.01~0.65であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】前記楕形ジオールHO-D-OHが、下式(3)

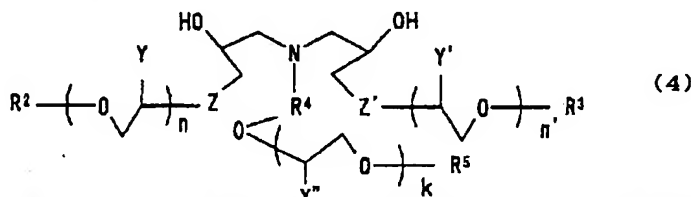
【化3】



【式中、R<sup>1</sup>は、炭素原子数1~20の炭化水素基ないし窒素含有炭化水素基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素原子数4~21の炭化水素基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>中の水素の一部ないし全部はフッ素、塩素、臭素ないし沃素で置換されていてもよく、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は同じでも異なってもよい。YおよびY'は、水素、メチル基ないしCH<sub>2</sub>Cl基であり、YとY'は同じでも異なってもよい。ZおよびZ'は、酸素、硫黄ないしCH<sub>2</sub>基

であり、ZとZ'は同じでも異なってもよい。nは、Zが酸素の場合は0~15の整数であり、Zが硫黄ないしCH<sub>2</sub>基の場合は0である。また、n'は、Z'が酸素の場合は0~15の整数であり、Z'が硫黄ないしCH<sub>2</sub>基の場合は0であり、nとn'は同じでも異なってもよい。】で表わされる楕形ジオール(化合物D)、または下式(4)

【化4】

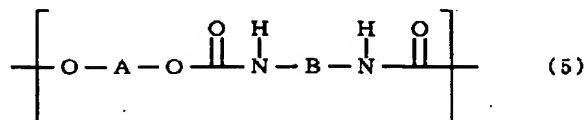


【式中、R<sup>5</sup>は、炭素原子数1~20の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素原子数4~21の炭化水素基であり、R<sup>5</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>中の水素の一部ないし全部はフッ素、塩素、臭素ないし沃素で置換されていてもよく、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は同じでも異なってもよい。Y、Y'およびY''は、水素、メチル基ないしCH<sub>2</sub>Cl基であり、YとY'とY''は同じでも異なってもよい。ZおよびZ'は、酸素、硫黄ないしCH<sub>2</sub>基であり、ZとZ'は同じでも異なってもよい。R<sup>4</sup>は、全炭素原子数が2~4のアルキレン基であり、kは、0~15の

整数である。nは、Zが酸素の場合は0~15の整数であり、Zが硫黄ないしCH<sub>2</sub>基の場合は0である。また、n'は、Z'が酸素の場合は0~15の整数であり、Z'が硫黄ないしCH<sub>2</sub>基の場合は0であり、nとn'は同じでも異なってもよい。】で表わされる楕形ジオール(化合物D')であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

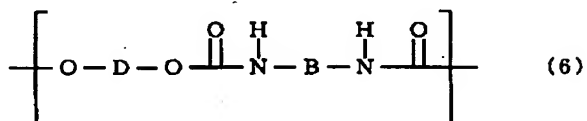
【請求項3】前記高分子化合物(B)が、下式(5)

【化5】



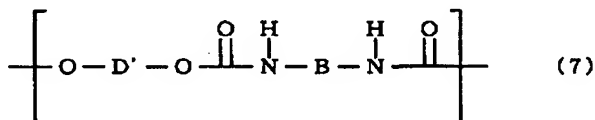
〔式中、Aは、少なくとも両末端に水酸基を有し、かつ、数平均分子量（Mn）が400～100,000のポリオキシアルキレンポリオール（化合物A）HO-A-OHの脱水酸基残基（2価基）であり、Bは、全炭素原子数が3～18のポリイソシアナート類よりなる群から選ばれたポリイソシアナート化合物（化

合物B）OCN-B-NCOの脱イソシアナート残基（2価基）である。〕で表わされる繰り返し単位（a）と、  
下式（6）  
【化6】



〔式中、Dは、前記式（3）に記載の櫛形ジオール（化合物D）の脱水酸基残基（2価基）であり、Bは、全炭素原子数が3～18のポリイソシアナート類よりなる群から選ばれたポリイソシアナート化合物（化合物B）OCN-B-NCOの脱イソシアナート残基（2価基）である。〕で表わされる繰り返し単位（b）

とからなり、繰り返し単位（a）のモル比率が0.35～0.99であり、繰り返し単位（b）のモル比率が0.01～0.65であるポリウレタン（B1）、または前記式（5）で表わされる繰り返し単位（a）と、  
下式（7）  
【化7】



〔式中、D'は、前記式（4）に記載の櫛形ジオール（化合物D'）の脱水酸基残基（2価基）であり、Bは、全炭素原子数が3～18のポリイソシアナート類よりなる群から選ばれたポリイソシアナート化合物（化合物B）OCN-B-NCOの脱イソシアナート残基（2価基）である。〕で表わされる繰り返し単位（b）とからなり、繰り返し単位（a）のモル比率が0.35～0.99であり、繰り返し単位（b）のモル比率が0.01～0.65であるポリウレタン（B2）であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂組成物。

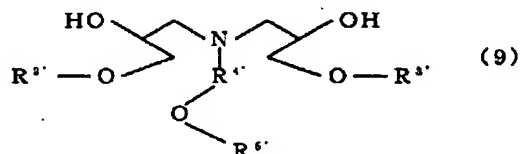
【請求項4】前記櫛形ジオールHO-D-OHが、下式（8）

【化8】



〔式中、R<sup>1</sup>は、炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は同じ基である。〕で表わされる櫛形ジオール（化合物D）、または下式（9）

【化9】



〔式中、R<sup>5</sup>は、炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は同じ基であり、R<sup>4</sup>は、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基ないし1,4-ブチレン基である。〕で表わされる櫛形ジオール（化合物D'）であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】前記ポリオレフィン樹脂（A）50～99重量部と、前記高分子化合物（B）1～50重量部〔成分（A）と成分（B）との合計量は100重量部である〕と、高分子化合物（B）と反応し得る架橋剤（C）0.1～10重量部とを熔融混練して得られることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項6】前記架橋剤（C）がブロックイソシアネートであることを特徴とする請求項5に記載の樹脂組成

物。

【請求項 7】前記ポリオレフィン樹脂 (A) が、密度 (ASTM D1505) 0.880~0.940 g/cm<sup>3</sup> のエチレン単独重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 8】前記ポリオレフィン樹脂 (A) が、酢酸ビニル含量 35 重量%以下のエチレン・酢酸ビニル共重合体であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 9】前記ポリオレフィン樹脂 (A) が、アクリル酸エチル含量 35 重量%以下のエチレン・アクリル酸エチル共重合体であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 10】前記ポリオレフィン樹脂 (A) が、メタクリル酸含量 20 重量%以下のエチレン・メタクリル酸共重合体であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 11】前記ポリオレフィン樹脂 (A) が、プロピレン単独重合体ないし共重合体であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 12】請求項 1~11 のいずれかに記載の樹脂組成物からなることを特徴とするポリオレフィン成形品。

【請求項 13】請求項 1~4 のいずれかに記載の高分子化合物 (B) からなることを特徴とする樹脂用添加剤。

【請求項 14】請求項 1~4 のいずれかに記載の高分子化合物 (B) からなることを特徴とする帯電防止剤。

【請求項 15】請求項 1~4 のいずれかに記載の高分子化合物 (B) からなることを特徴とする防曇剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、樹脂組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、特別な処理工程を要することなく、親水化効果が良好で、かつその持続性に優れた表面を有するポリオレフィン成形品を調製することが可能な樹脂組成物およびその成形品に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリオレフィン、家庭用品、電気部品、機械部品、自動車部品、容器、フィルム、シート、繊維、パイプなどの幅広い分野に使用されている。従来、ポリオレフィン製品の加工性、装飾性、防汚性などを改良するために、ポリオレフィン成形品表面に親水化処理が施されている。具体的には、接着、印刷、メッキ、塗装などの適性向上や、帯電防止性、防曇性の付与を目的として、ポリオレフィン成形品表面に親水化処理が行われている。実際に採用されている親水化処理方法としては、たとえばポリオレフィン成形品の化学薬品処理、フレーム処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理などが挙げられる。

【0003】しかしながら、これらの親水化処理方法は、いずれも設備コストや処理に要するコストがかさむという問題があるほか、化学薬品処理の場合は、さらに廃液による環境汚染という問題も抱えている。また、製品の形状や大きさなどによっては、上記のような親水化処理が不可能な場合もある。一方、ポリオレフィン成形品に界面活性剤を塗布したり、あるいはポリオレフィン成形品の原料となるポリオレフィンに予め界面活性剤を練り込むことにより、親水化処理する方法も実施されている。

【0004】しかしながら、これらの親水化処理方法は、上記の問題を解決することができるものの、その親水化効果およびその持続性が不十分である。したがって、従来より、特別な処理工程を要することなく、良好な親水化効果とその持続性に優れた表面を有するポリオレフィン成形品を調製することができる樹脂組成物およびそのポリオレフィン成形品の出現が望まれている。

【0005】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、特別な処理工程を要することなく、親水化効果が良好で、かつ、その親水化効果の持続性に優れた表面を有するポリオレフィン成形品を調製することができる樹脂組成物およびそのポリオレフィン成形品を提供することを目的としている。

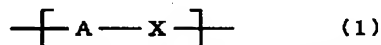
【0006】また、本発明は、さらに樹脂用添加剤、たとえば帯電防止剤、防曇剤を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂 (A) 50~99 重量部と、楕形疎水基を有する高分子化合物 (B) 1~50 重量部〔成分 (A) と成分 (B) との合計量は 100 重量部である〕とを含有してなる樹脂組成物であり、該高分子化合物 (B) は、下式 (1)

【0008】

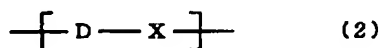
【化 10】



【0009】〔式中、A は、少なくとも両末端に水酸基を有し、かつ、数平均分子量 (Mn) が 400~1000、000 のポリオキシアルキレンポリオール (化合物 A) HO-A-OH の脱水酸基残基 (2 価基) であり、X は、2 価基 A と、2 価基 A ないし下式 (2) の 2 価基 D とを連結し得る、全炭素原子数が 3~18 の 2 価基である。〕で表わされる繰り返し単位 (a) と、下式 (2)

【0010】

【化 11】



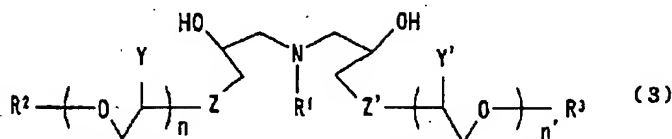
【0011】〔式中、Dは、分子内に炭素原子数4～21の炭化水素基（1価基）を少なくとも2個以上有する櫛形ジオールHO-D-OHの脱水酸基残基（2価基）であり、Xは、2価基Dと、前記式（1）の2価基Aないし2価基Dとを連結し得る、全炭素原子数が3～18の2価基である。〕で表わされる繰り返し単位（b）とからなり、繰り返し単位（a）のモル比率が0.35～

0.99であり、繰り返し単位（b）のモル比率が0.01～0.65であることを特徴としている。

【0012】前記櫛形ジオールHO-D-OHとしては、たとえば、下式（3）

【0013】

〔化12〕

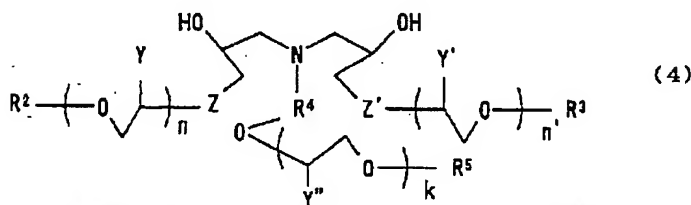


【0014】〔式中、R<sup>1</sup>は、炭素原子数1～20の炭化水素基ないし窒素含有炭化水素基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素原子数4～21の炭化水素基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>中の水素の一部ないし全部はフッ素、塩素、臭素ないし沃素で置換されていてもよく、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は同じでも異なってもよい。YおよびY'は、水素、メチル基ないしCH<sub>2</sub>Cl基であり、YとY'は同じでも異なってもよい。〕

基であり、ZとZ'は同じでも異なってもよい。nは、Zが酸素の場合は0～15の整数であり、Zが硫黄ないしCH<sub>2</sub>基の場合は0である。また、n'は、Z'が酸素の場合は0～15の整数であり、Z'が硫黄ないしCH<sub>2</sub>基の場合は0であり、nとn'は同じでも異なってもよい。〕で表わされる櫛形ジオール（化合物D）、または下式（4）

【0016】

〔化13〕



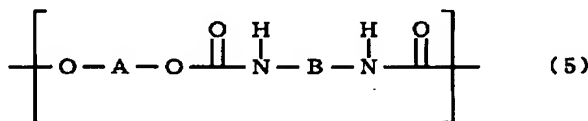
【0017】〔式中、R<sup>5</sup>は、炭素原子数1～20の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素原子数4～21の炭化水素基であり、R<sup>5</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>中の水素の一部ないし全部はフッ素、塩素、臭素ないし沃素で置換されていてもよく、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は同じでも異なってもよい。Y、Y'およびY''は、水素、メチル基ないしCH<sub>2</sub>Cl基であり、YとY'とY''は同じでも異なってもよい。〕

は、0～15の整数である。nは、Zが酸素の場合は0～15の整数であり、Zが硫黄ないしCH<sub>2</sub>基の場合は0である。

【0019】また、n'は、Z'が酸素の場合は0～15の整数であり、Z'が硫黄ないしCH<sub>2</sub>基の場合は0であり、nとn'は同じでも異なってもよい。〕で表わされる櫛形ジオール（化合物D'）が用いられる。また、前記高分子化合物（B）としては、たとえば、下式（5）

【0020】

〔化14〕

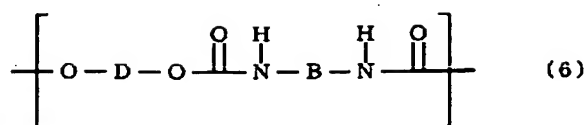


【0021】〔式中、Aは、少なくとも両末端に水酸基を有し、かつ、数平均分子量（Mn）が400～100,000のポリオキシアルキレンポリオール（化合物A）HO-A-OHの脱水酸基残基（2価基）であり、Bは、全炭素原子数が3～18のポリイソシアナート類よりなる群から選ばれたポリイソシアナート化合物（化

合物B）OCN-B-NCOの脱イソシアナート残基（2価基）である。〕で表わされる繰り返し単位（a）と、下式（6）

【0022】

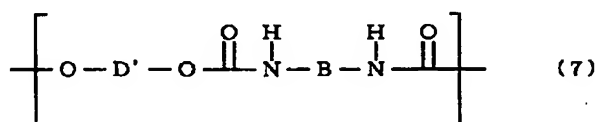
〔化15〕



【0023】【式中、Dは、前記式(3)に記載の櫛形ジオール(化合物D)の脱水酸基残基(2価基)であり、Bは、全炭素原子数が3~18のポリイソシアナート類よりなる群から選ばれたポリイソシアナート化合物(化合物B)OCN-B-NCOの脱イソシアナート残基(2価基)である。】で表わされる繰り返し単位(b)とからなり、繰り返し単位(a)のモル比率が

0.35~0.99であり、繰り返し単位(b)のモル比率が0.01~0.65であるポリウレタン(B1)、または前記式(5)で表わされる繰り返し単位(a)と、下式(7)

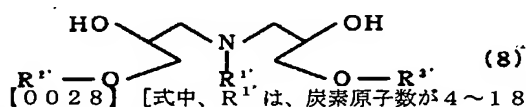
【0024】  
【化16】



【0025】【式中、D'は、前記式(4)に記載の櫛形ジオール(化合物D')の脱水酸基残基(2価基)であり、Bは、全炭素原子数が3~18のポリイソシアナート類よりなる群から選ばれたポリイソシアナート化合物(化合物B)OCN-B-NCOの脱イソシアナート残基(2価基)である。】で表わされる繰り返し単位(b)とからなり、繰り返し単位(a)のモル比率が0.35~0.99であり、繰り返し単位(b)のモル比率が0.01~0.65であるポリウレタン(B2)が用いられる。

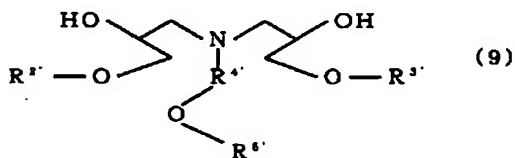
【0026】前記櫛形ジオールHO-D-OHとしては、下式(8)

【0027】  
【化17】



【0028】【式中、R<sup>1</sup>は、炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は同じ基である。】で表わされる櫛形ジオール(化合物D)、または下式(9)

【0029】  
【化18】



【0030】【式中、R<sup>5</sup>は、炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状ア

ルキル基であり、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は同じ基であり、R<sup>4</sup>は、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基ないし1,4-ブチレン基である。】で表わされる櫛形ジオール(化合物D')が好ましい。

【0031】本発明に係る樹脂組成物は、前記ポリオレフィン樹脂(A)50~99重量部と、前記高分子化合物(B)1~50重量部〔成分(A)と成分(B)との合計量は100重量部である〕と、高分子化合物(B)と反応し得る架橋剤(C)0.1~10重量部とを熔融混練して得られる樹脂組成物であってもよい。

【0032】前記架橋剤(C)としては、ブロックイソシアネートが特に好ましい。前記ポリオレフィン樹脂(A)としては、たとえば密度(ASTM D1505)0.880~0.940g/cm<sup>3</sup>のエチレン単独重合体またはエチレン・α-オレフィン共重合体、酢酸ビニル含量35重量%以下のエチレン・酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エチル含量35重量%以下のエチレン・アクリル酸エチル共重合体、メタクリル酸含量20重量%以下のエチレン・メタクリル酸共重合体、プロピレン単独重合体ないし共重合体などが好ましい。

【0033】本発明に係るポリオレフィン成形品は、上記の、本発明に係る樹脂組成物からなることを特徴としている。本発明に係る樹脂用添加剤は、上記の本発明に係る樹脂組成物の構成成分として用いられる高分子化合物(B)と同じ高分子化合物(B)からなることを特徴としている。

【0034】本発明に係る帯電防止剤および防曇剤は、上記の本発明に係る樹脂組成物の構成成分として用いられる高分子化合物(B)と同じ高分子化合物(B)からなることを特徴としている。

【0035】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る樹脂組成物およびその用途(ポリオレフィン成形品)等について具体



的に説明する。本発明に係る樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂 (A) と特定の高分子化合物 (B) とを含有している。本発明に係る樹脂組成物は、これらの成分と高分子化合物 (B) と反応し得る架橋剤 (C) とを溶融混練して得られる樹脂組成物であってもよい。

#### 【0036】ポリオレフィン樹脂 (A)

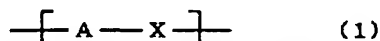
本発明で用いられるポリオレフィン樹脂 (A) としては、従来公知のポリオレフィン樹脂を用いることができ、具体的には、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、1-ブテン単独重合体、4-メチル-1-ペンテン単独重合体等のオレフィン単独重合体；エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・酢酸ビニル・メタクリル酸メチル共重合体等のオレフィン系共重合体；アイオノマー樹脂などが好ましく用いられる。

【0037】上記のようなポリオレフィン樹脂 (A) は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。ポリオレフィン樹脂 (A) および高分子化合物 (B) の合計量100重量部に対して、50～99重量部、好ましくは60～95重量部、さらに好ましくは70～90重量部の割合で用いられる。上記割合でポリオレフィン樹脂 (A) を用いると、高強度で透明性に優れるフィルム等の成形品を調製することができる樹脂組成物が得られる。

【0038】樹形疎水基を有する高分子化合物 (B) 本発明で用いられる樹形疎水基を有する高分子化合物 (B) は、下式 (1)

【0039】

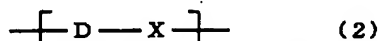
【化19】



【0040】で表わされる繰り返し単位 (a) と、下式 (2)

【0041】

【化20】



【0042】で表わされる繰り返し単位 (b) とからなる。繰り返し単位 (a) のモル比率は0.35～0.99、より好ましくは0.35～0.90であり、繰り返し単位 (b) のモル比率は0.01～0.65、より好ましくは0.10～0.65である。これら繰り返し単位のモル比率が上記の範囲内にあるとき、樹脂 (たとえばポリオレフィン樹脂 (A)) の親水化効果が顕著である。

【0043】高分子化合物 (B) のゲルパーミエーショ

ンクロマトグラフィー (GPC) 法 (標準物質: ポリスチレン、以下同じ。) により測定される重量平均分子量 (Mw) が5,000～10,000,000、より好ましくは10,000～1,000,000の範囲にあるときに樹脂の親水化効果と耐水性が顕著である。繰り返し単位 (a) を示す上記式 (1) 中の2価基Aを有する化合物Aは、水溶性ないし親水性のポリオキシアルキレンポリオール (HO-A-OH) である。

【0044】このポリオキシアルキレンポリオール (化合物A) は、少なくとも高分子鎖の両末端に水酸基を有するアルキレンオキサイド重合体である。ただし、水酸基を3個以上有するポリオキシアルキレンポリオールを用いると、高分子化合物 (B) がたとえばポリウレタンである場合、そのポリウレタンはゲル化し易い。したがって、この場合、高分子鎖の両末端に1級水酸基を有するポリオキシアルキレングリコールを用いることがより好ましい。

【0045】単量体のアルキレンオキサイドとしては、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、エピクロロヒドリンなどが挙げられる。親水性を高めるためには、エチレンオキサイドの含有率が60重量%以上あることがより好ましく、特にエチレンオキサイドの重合体 (ポリエチレングリコール。以下、PEGと略記する) が好ましい。

【0046】この化合物Aの分子量は、JIS K 1557 (ポリウレタン用ポリエーテル試験方法) で測定される水酸基価 (KOH mg/g) から算出される数平均分子量 (Mn) (両者の間には、 $Mn = 56.1 \times 1000 \times f \div (\text{水酸基価})$  の関係式が成り立つ。式中のfは1分子中の水酸基の数を表わし、例えばジオールの場合はf=2) で、好ましくは400～100,000、より好ましくは900～20,000、さらに好ましくは900～9,000の範囲内にある。数平均分子量が400未満では、高分子化合物 (B) の重量平均分子量が低すぎる場合がある。また、数平均分子量が100,000を超えると、重合速度が遅くなり、充分反応しない場合がある。数平均分子量が900～9,000の範囲内にある化合物Aを用いると、ポリオレフィン樹脂 (A) に混練し易い高分子化合物 (B) を最も製造し易い。

【0047】このポリオキシアルキレンポリオール (化合物A) として2種類以上のポリオキシアルキレンポリオールを組み合わせ用いてもよい。たとえば、ポリエチレングリコールとポリテトラメチレンエーテルグリコールとを組み合わせ用いることも可能である。繰り返し単位 (b) を示す上記式 (2) 中の2価基Dを有する樹形ジオール (HO-D-OH) は、分子内に炭素原子数4～21の1価炭化水素基を少なくとも2個以上もつジオール類である。1価の炭化水素基は、ジオール分子の骨格に複数個が側鎖としてグラフトしており、この形

状から「櫛形ジオール」と称している。

【0048】上記の1価の炭化水素基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基が挙げられる。なかでもアルキル基は、ポリオレフィン類との相溶性が優れている。櫛形ジオールの1価炭化水素基は、メチレン基、エーテル基、チオエーテル基、ポリエーテル基等を介して骨格に結合している。なかでもエーテル基とポリエーテル基は適度な極性を有し、かつ櫛形ジオール側鎖の運動性が高い点が優れている。

【0049】櫛形ジオールの骨格は炭化水素のみからなっているもよいが、エーテル基(—O—)、ポリエーテル基、3級アミノ基(—N(R)—)などの極性基を骨格に持つジオールがより好ましい。たとえば、特開平10-298261号やUS-4426485号に示されているようなエーテル基(—O—)、ポリエーテル基(—O—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—O—など)を骨格に有するジオールや、前記した式(3)、(4)、(8)および(9)に記載されているような3級アミノ基を骨格に有するジオールなどが挙げられる。なかでも、3級アミノ基を骨格に有するジオールは、他の櫛形ジオールに比べて合成が容易なこと、実質的に単一分子量の高純度の櫛形ジオールが得られることなどから特に好ましい。

【0050】櫛形ジオールとして最も好ましい形態として、3級アミノ基を骨格に有し、その骨格にエーテル基を介して、3個の1価炭化水素基がグラフトしている形態を挙げることができる。好ましい理由は、まだ充分には解っていないが、ジオールの骨格(3級アミノ基)やジオールと1価炭化水素基の連結部分(エーテル基)が適度の極性を有することが、グラフトしている1価炭化水素基と樹脂との間の相互作用を強めていると推察される。

【0051】上記の繰返し単位(a)と繰返し単位(b)とからなる構造の高分子化合物(B)が樹脂の親水化に特に顕著な効果を発揮し得る理由は、現時点ではまだ充分には解明されていないが、以下のように推察することができる。繰返し単位(a)は親水的なユニットであり、高分子化合物(B)と熱可塑性樹脂との組成物に親水性を付与する役割を果たすと考えられる。しかしながら、親水的なユニットは疎水的な樹脂との相溶性が悪い。一方、繰返し単位(b)は櫛形の疎水基を有する親油的なユニットであり、高分子化合物(B)中にブロック状の親油基を側鎖としてグラフトされている。この親油性の側鎖は、親水性の主鎖から一定の距離を保てるため、親油性の側鎖が親水的な繰返し単位(a)と樹脂との間の界面に入り込み、親水的な繰返し単位(a)と樹脂との界面エネルギーを低下させ、その結果、高分子化合物(B)と樹脂との相溶性を向上させると考えられる。また、この親油性の側鎖がブロック状に高分子化合物(B)中に導入されることで側鎖の親油性が高まり、より少ない親油基の量で、より効果的に

高分子化合物(B)を樹脂へ相溶化していると考えられる。相溶化に必要な親油基の量が少ないほど、親水的な繰返し単位(a)の量が増し、より効果的に樹脂を親水化させることができる。

【0052】化合物Aと櫛形ジオールを繋ぐ2価基である連結基Xは、特に限定されるものではない。たとえば、ジイソシアナートとジオールとの付加反応を利用して、化合物Aと櫛形ジオールとをウレタン結合で繋ぐことができる。その他の手段としては、ジカルボン酸類(アジピン酸など)とジオール類との脱水縮合反応を利用して、化合物Aと櫛形ジオールとをエステル結合で繋ぐことができる。

【0053】また、ジメチルカーボネートないしジフェニルカーボネートとジオール類とのエステル交換反応を利用して、化合物Aと櫛形ジオールとをカーボネート結合で繋ぐこともできる。また、両末端にアミノ基を有するポリオキシアルキレングリコール誘導体(たとえば、商品名 ジェファーマミンなど)を用い、このポリオキシアルキレングリコール誘導体と櫛形ジオールとジイソシアナートとを反応させて高分子化合物(B)を得ることもできる。

【0054】なかでも、ジイソシアナートのジオール類への付加反応は、反応速度が早いので、化合物Aと櫛形ジオールとをジイソシアナートで繋ぐことは工業的に優れている。この付加反応を利用して合成したポリウレタンは耐水性にも優れている。脂肪族ジイソシアナート類を用いて合成したポリウレタンは特に耐水性、耐候性に優れている。

【0055】前記式(1)、式(2)における連結基Xは通常は疎水的であり、高分子化合物(B)の親水性を低下させる傾向がある。したがって、比較的分子量の低い連結基Xを用いることが一般的には好ましいが、別法として、比較的極性の高い親油性のジオール類(たとえばポリエステルポリオール類など)とジイソシアナートとを反応させて得られた両末端にNCO基を有するプレポリマーを用いることもできる。

【0056】以下では、本発明で用いられる高分子化合物(B)として化合物Aと櫛形ジオールとをジイソシアナートで連結した、ポリウレタン(B1)、(B2)を例にとって詳細に述べるが、既に述べたように、本発明で用いられる高分子化合物(B)はポリウレタンのみに限定されるものではない。また、本発明に係る樹脂用添加剤(たとえば帯電防止剤、防曇剤)は、上述したポリオレフィン樹脂(A)に適用することができるが、ポリオレフィン樹脂以外にも、ポリエステル、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリ塩化ビニルなどの他の熱可塑性樹脂や、スチレン-ブタジエンラバーなどのゴム類にも適用することができる。

【0057】[ポリウレタン(B1)] 本発明で高分子化合物(B)として用いることができるポリウレタン

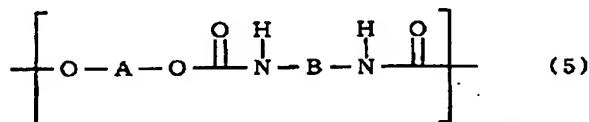
(B1) は、ポリオキシアルキレンポリオールと実質的に単分散の櫛形ジオールとをポリイソシアナートで連結して得られる櫛形基を有する高分子化合物であり、繰り返し単位 (a) と繰り返し単位 (b) とからなり、繰り返し単位 (a) のモル比率が 0.35~0.99、より好ましくは 0.35~0.90 であり、繰り返し単位

(b) のモル比率が 0.01~0.65、より好ましくは 0.10~0.65 である。

【0058】ポリウレタン (B1) を構成する繰り返し単位 (a) は、下式 (5) で表わされる。

【0059】

【化21】



【0060】上記式 (5) において、A は、少なくとも両末端に水酸基を有し、かつ、数平均分子量 (Mn) が 400~100,000 のポリオキシアルキレンポリオール (化合物 A)  $\text{HO}-\text{A}-\text{OH}$  の脱水酸基残基 (2価基) である。B は、全炭素原子数が 3~18 のポリイソシアナート類よりなる群から選ばれたポリイソシアナート化合物 (化合物 B)  $\text{OCN}-\text{B}-\text{NCO}$  の脱イソシアナート残基 (2価基) である。

【0061】上記のポリオキシアルキレンポリオール (化合物 A) は、少なくとも高分子鎖の両末端に水酸基を有するアルキレンオキサイド重合体である。ただし、水酸基を 3 個以上有するポリオキシアルキレンポリオールを用いると、ポリウレタンがゲル化し易い。したがって、高分子鎖の両末端に 1 級水酸基を有するポリオキシアルキレングリコールを用いることがより好ましい。

【0062】単量体のアルキレンオキサイドとしては、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、エピクロロヒドリンなどが挙げられる。親水性を高めるためにはエチレンオキサイドの含有率が 60 重量%以上あることがより好ましく、特にエチレンオキサイドの重合物 (PEG) が好ましい。

【0063】この化合物 A の分子量は、JIS K 1557 (ポリウレタン用ポリエーテル試験方法) で測定される水酸基価 (KOH mg/g) から算出される数平均分子量 (Mn) (両者の間には、 $M_n = 56.1 \times 1000 \times f \div (\text{水酸基価})$  の関係式が成り立つ。式中の f は 1 分子中の水酸基の数を表わし、例えばジオールの場合は  $f=2$ ) で、好ましくは 400~100,000、より好ましくは 900~20,000、さらに好ましくは 900~9,000 の範囲内にある。数平均分子量が 400 未満では、ポリウレタンの重量平均分子量が低すぎる場合がある。また、数平均分子量が 100,000 を超えると、重合速度が遅くなり、充分反応しない場合がある。数平均分子量が 900~9,000 の範囲内にある化合物 A を用いると、ポリオレフィン樹脂

(A) に混練し易いポリウレタンを最も製造し易い。

【0064】上記のポリイソシアナート化合物 (化合物 B) は、鎖状脂肪族ポリイソシアナート類、環状脂肪族ポリイソシアナート類および芳香族ポリイソシアナート

よりなる群から選ばれた全炭素原子数が (NCO 基の炭素原子を含めて) 3~18 のポリイソシアナート化合物である。ポリイソシアナート類の全炭素原子数が 18 より大きいと、ポリウレタンの親水性が低下し易い。ただし、分子内に NCO 基を 3 個以上有するポリイソシアナート類を用いると、ポリウレタンがゲル化し易い。したがって、分子内に NCO 基を 2 個有するジイソシアナート類を用いることがより好ましい。

【0065】鎖状脂肪族ポリイソシアナート類は、NCO 基の間を直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基で繋いだ構造をもつポリイソシアナート化合物であり、具体例としては、メチレンジイソシアナート、エチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、1-メチルエチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ペンタメチレンジイソシアナート、2-メチルブタン-1,4-ジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート (通称 HMDI と略す)、ヘプタメチレンジイソシアナート、2,2'-ジメチルペンタン-1,5-ジイソシアナート、リジンジイソシアナートメチルエステル (通称 LD I と略す)、オクタメチレンジイソシアナート、2,5-ジメチルヘキサン-1,6-ジイソシアナート、2,2,4-トリメチルペンタン-1,5-ジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ウンデカメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、トリデカメチレンジイソシアナート、テトラデカメチレンジイソシアナート、ペンタデカメチレンジイソシアナート、ヘキサデカメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のジイソシアナートなどが挙げられる。

【0066】環状脂肪族ポリイソシアナート類は、NCO 基の間を繋ぐアルキレン基が環状構造をもつポリイソシアナート化合物であり、具体例としては、シクロヘキサン-1,2-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1,3-ジイソシアナート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2,6-ジイソシアナート、1-エチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、4,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジイソシアナート、1,2-ジメ

チルシクロヘキサン- $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアナート、1,4-ジメチルシクロヘキサン- $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート（通称IPDIと略す）、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメチルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアナート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、4,4'-メチレン-ビス（イソシアナトシクロヘキサン）、イソプロピリデンビス（4-シクロヘキシルイソシアナート）（通称IPCIと略す）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、水素化トリレンジイソシアナート（通称H-TDIと略す）、水素化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（通称H-MDIと略す）、水素化キシリレンジイソシアナート（通称H-XDIと略す）、ノルボルナンジイソシアナートメチル（通称NBDIと略す）等のジイソシアナートなどが挙げられる。

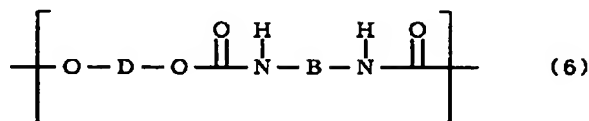
【0067】芳香族ポリイソシアナート類は、NCO基の間をフェニレン基、アルキル置換フェニレン基およびアラリレン基などの芳香族基ないし芳香族基を含有する炭化水素基で繋いだポリイソシアナート化合物であり、具体例としては、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアナート、1-メチル-2,4-フェニレンジイソシアナート（2,4-TDI）、1-メチル-2,6-フェニレンジイソシアナート（2,6-TDI）、1-メチル-2,5-フェニレンジイソシアナート、1-エチル-2,4-フェニレンジイソシアナート、1-イソプロピル-2,4-フェニレンジイソシアナート、1,

3-ジメチル-2,4-フェニレンジイソシアナート、1,3-ジメチル-4,6-フェニレンジイソシアナート、1,4-ジメチル-2,5-フェニレンジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、ジエチルベンゼンジイソシアナート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアナート、1-メチル-3,5-ジエチルベンゼン-2,4-ジイソシアナート、3-メチル-1,5-ジエチルベンゼン-2,4-ジイソシアナート、1,3,5-トリエチルベンゼン-2,4-ジイソシアナート、ナフタリン-1,4-ジイソシアナート、ナフタリン-1,5-ジイソシアナート、1-メチルナフタリン-1,5-ジイソシアナート、ナフタリン-2,6-ジイソシアナート、ナフタリン-2,7-ジイソシアナート、1,1-ジナフチル-2,2'-ジイソシアナート、ビフェニル-2,4'-ジイソシアナート、ビフェニル-4,4'-ジイソシアナート、1,3-ビス（1-イソシアナト-1-メチルエチル）ベンゼン、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート（MDI）、ジフェニルメタン-2,2'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート（XDI）等のジイソシアナートなどが挙げられる。

【0068】その他のポリイソシアナートとしては、1,6,11-ウンデカトリイソシアナート、1,8-ジイソシアナート-4-イソシアナートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアナートなどが挙げられる。ポリウレタン（B1）を構成する繰り返し単位（b）は、下式（6）で表わされる。

【0069】

【化22】

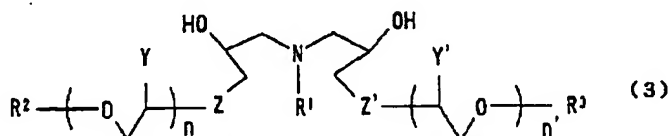


【0070】上記式（6）において、Bは、全炭素原子数が3～18のポリイソシアナート類よりなる群から選ばれたポリイソシアナート化合物（化合物B）OCN-B-NCOの脱イソシアナート残基（2価基）であり、前記式（5）におけるBと同じである。Dは、下式

（3）で表わされる櫛形ジオール（化合物D）の脱水酸基残基（2価基）である。

【0071】

【化23】



【0072】櫛形ジオール（化合物D）は、上記式（3）で表わされる2級水酸基を分子内に2個有し、疎水鎖を分子内に3本有する櫛形ジオール類である。式（3）中、 $\text{R}^1$ は、炭素原子数1～20のアルキル基、アルケニル基、アラリル基またはアリール基等の炭化水素基、ないしジアルキルアミノアルキル基等の窒素含

有炭化水素基、より好ましくは全炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基である。

【0073】 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、炭素原子数4～21のアルキル基、アルケニル基、アラリル基またはアリール基等の炭化水素基、より好ましくは全炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基である。また、

炭化水素基 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ 中の水素の一部ないし全部はフッ素、塩素、臭素ないし沃素などのハロゲン原子で置換されていてもよい。 $R^2$ と $R^3$ は同じでも異なっているもよいが、同じであることがより好ましい。

【0074】 $Y$ および $Y'$ は、水素、メチル基ないし $C_6H_5$ 基であり、 $Y$ と $Y'$ は同じでも異なっているもよいが、同じであることがより好ましい。 $Z$ および $Z'$ は、酸素、硫黄ないし $CH_2$ 基であり、 $Z$ と $Z'$ は同じでも異なっているもよいが、同じであることがより好ましい。さらに好ましくは $Z$ と $Z'$ がともに酸素であることである。

【0075】 $n$ は、 $Z$ が酸素の場合は0～15の整数であり、 $Z$ が硫黄ないし $CH_2$ 基の場合は0である。また、 $n'$ は、 $Z'$ が酸素の場合は0～15の整数であり、 $Z'$ が硫黄ないし $CH_2$ 基の場合は0であり、 $n$ と $n'$ は同じでも異なっているもよいが、同じであることがより好ましい。櫛形ジオール（化合物D）のより好ましい構造として下式（8）の櫛形ジオールが挙げられる。

【0076】

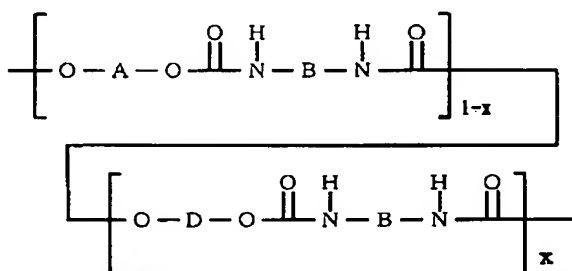
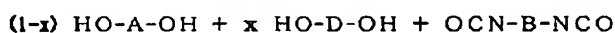
【化24】



【0077】式（8）中、 $R^1$ は炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、 $R^2$ および $R^3$ は炭素原子数が4～18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、 $R^2$ と $R^3$ は同じである。櫛形疎水基を有するポリウレタン（B1）は、下式に表わすように、ポリオキシアルキレンポリオール（化合物A）および櫛形ジオール（化合物D）の2個の水酸基と、ポリイソシアナート化合物（化合物B）の2個のNCO基との反応により合成される。繰返し単位（a）のモル比率が $(1-x)$ で、かつ、繰返し単位（b）のモル比率が $x$ であるポリウレタンは、化合物Aと化合物Dのモル比率が $(1-x) : x$ の比率で反応させることにより得られる。

【0078】

【化25】



【0079】上記のポリウレタン（B1）の製造方法については、特開平11-343328号公報に記載されている。

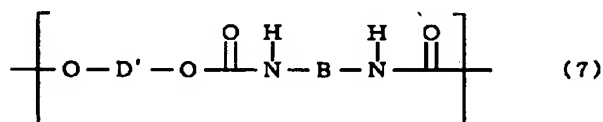
【ポリウレタン（B2）】本発明で高分子化合物（B）として用いることができるポリウレタン（B2）は、ポリオキシアルキレンポリオールと櫛形ジオールとをポリイソシアナートで連結して得られる櫛形疎水基を有する高分子化合物であり、前記式（5）で表わされる繰返し単位（a）と、前記式（7）で表わされる繰返し単位（b）とからなり、繰返し単位（a）のモル比率が

0.35～0.99、より好ましくは0.35～0.90であり、繰返し単位（b）のモル比率が0.01～0.65、より好ましくは0.10～0.65である。

【0080】このポリウレタン（B2）を構成する繰返し単位（a）は、前記式（5）で表わされ、ポリウレタン（B1）を構成する繰返し単位（a）と同じである。ポリウレタン（B2）を構成する繰返し単位（b）は、下式（7）で表わされる。

【0081】

【化26】

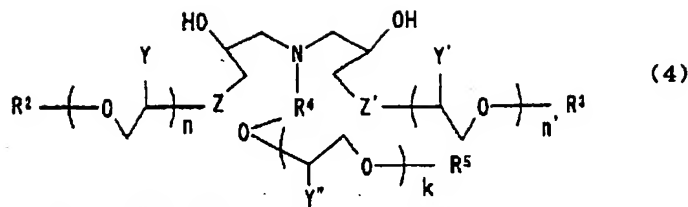


【0082】上記式（7）において、Bは、全炭素原子数が3～18のポリイソシアナート類よりなる群から選ばれたポリイソシアナート化合物（化合物B）OCN-B-NCOの脱イソシアナート残基（2価基）であり、

前記式（5）におけるBと同じである。D'は、下式（4）で表わされる櫛形ジオール（化合物D'）の脱水酸基残基である。

【0083】

【化27】



【0084】式(4)中、 $R^5$ は、炭素原子数1~20のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基等の炭化水素基、より好ましくは炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基である。 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記式(3)における $R^2$ 、 $R^3$ と同じであり、炭素原子数4~21のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基等の炭化水素基、より好ましくは炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基である。

【0085】また、炭化水素基 $R^5$ 、 $R^2$ および $R^3$ 中の水素の一部ないし全部はフッ素、塩素、臭素ないし沃素などのハロゲン原子で置換されていてもよい。 $R^2$ と $R^3$ は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。 $Y$ 、 $Y'$ および $Y''$ は、水素、メチル基ないし $CH_2Cl$ 基であり、 $Y$ と $Y'$ と $Y''$ は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。

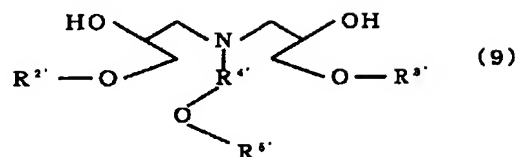
【0086】 $R^4$ は、全炭素原子数が2~4のアルキレン基であり、 $k$ は、0~15の整数である。 $n$ は、 $Z$ が酸素の場合は0~15の整数であり、 $Z$ が硫黄ないし $CH_2$ 基の場合は0である。また、 $n'$ は、 $Z'$ が酸素の場合は0~15の整数であり、 $Z'$ が硫黄ないし $CH_2$ 基の場合は0であり、 $n$ と $n'$ は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。

【0087】櫛形ジオール(化合物D')のより好ましい構造として下式(9)で表わされる櫛形ジオールが挙

げられる。

【0088】

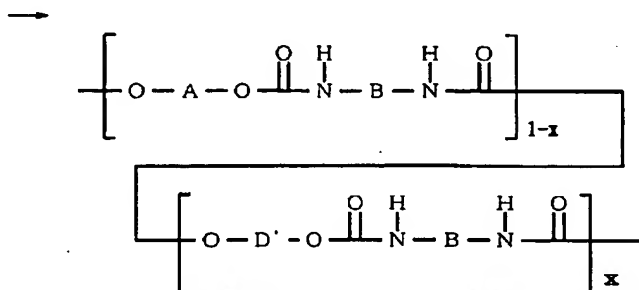
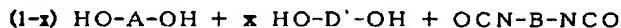
【化28】



【0089】式(9)中、 $R^5'$ は炭素原子数1~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基である。 $R^2'$ および $R^3'$ は、炭素原子数が4~18の直鎖状ないし分岐鎖状アルキル基であり、 $R^2'$ と $R^3'$ は同じである。また、 $R^4'$ は、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基ないし1,4-ブチレン基である。櫛形疎水基を有するポリウレタン(B2)は、下式に表わすように、ポリオキシアルキレンポリオール(化合物A)および櫛形疎水性ジオール(化合物D')の2個の水酸基と、ポリイソシアナート化合物(化合物B)の2個のNCO基との反応により合成される。繰返し単位(a)のモル比率が $(1-x)$ で、かつ、繰返し単位(c)のモル比率が $x$ であるポリウレタンは、化合物Aと化合物D'のモル比率が $(1-x) : x$ の比率で反応させることにより得られる。

【0090】

【化29】



【0091】上記のポリウレタン(B2)の製造方法については、特開2000-297133号公報に記載されている。ポリウレタン(B1)または(B2)は、ポリオレフィン樹脂(A)とポリウレタン(B1)または(B2)との合計量100重量部に対して、1~50重量部、好ましくは5~40重量部、さらに好ましくは1

0~30重量部の割合で用いられる。上記割合でポリウレタン(B1)または(B2)を用いると、流動性に優れるフィルム等の成形品を調製することができる樹脂組成物が得られる。

【0092】架橋剤(C)

本発明が必要に応じて用いられる架橋剤(C)として

は、高分子化合物（Ｂ）と反応し得る官能基を分子内に複数個有する架橋剤を用いることができる。架橋剤

（Ｃ）は、樹脂組成物の熔融混練時にポリウレタン（Ｂ１）または（Ｂ２）を架橋させることにより樹脂組成物の耐水性などの特性を更に向上させる効果がある。

【００９３】官能基としては、高分子化合物（Ｂ）の末端水酸基やウレタン結合などと反応し得る基であればよく、たとえばイソシアネート基、ブロックイソシアネート基、エポキシ基、グリシジル基、カルボキシ基、シラノール基、アミノ基などが挙げられる。これらの官能基は、ポリオレフィン樹脂（Ａ）と高分子化合物（Ｂ）とを含む組成物が熔融した状態で、高分子化合物（Ｂ）の末端水酸基やウレタン結合などの活性基と比較的容易に反応し得る。

【００９４】なかでもブロックイソシアネート基は、常温では安定しており加熱時にイソシアネート基が再生するため、取り扱いが容易であるなどのメリットがあり、特に好ましい。ブロックイソシアネート基には、ブロック剤としてε-カプロラクタム、メチルエチルケトオキシム、3,5-ジメチルピラゾール、アルコール類やフェノール類がイソシアネート基をブロックしているタイプと、イソシアネートダイマー（ポリウレタジオン）が熱で分解しイソシアネートを再生するダイマータイプとがある。どちらのタイプも好ましく用いられるが、ダイマータイプは、架橋時にブロック剤が遊離しないので更に好ましい。

【００９５】架橋剤（Ｃ）分子内の官能基の数は２個以上であることが好ましい。高分子化合物（Ｂ）と反応し得る架橋剤（Ｃ）の添加量は、上記したポリオレフィン樹脂（Ａ）と高分子化合物（Ｂ）との合計量１００重量部に対して、０．１～１０重量部、より好ましくは１～５重量部程度が適当である。

#### 樹脂組成物

本発明に係る樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂（Ａ）および高分子化合物（Ｂ）を、あるいはポリオレフィン樹脂（Ａ）、高分子化合物（Ｂ）および架橋剤（Ｃ）を、前記した割合で含有している。本発明に係る樹脂組成物は、さらに必要に応じて、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、界面活性剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、顔料、染料、アンチブロッキング剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【００９６】本発明に係る樹脂組成物は、公知の任意の調製方法、たとえば、ポリオレフィン樹脂（Ａ）と、高分子化合物（Ｂ）【たとえばポリウレタン（Ｂ１）もしくは（Ｂ２）】とを、押出機、ニーダーなどを用いて熔融混練することにより調製することができる。本発明に係る樹脂組成物は、射出成形、押出成形および延伸成形などの成形方法により射出成形品、押出成形品または延伸成形品などの種々の成形品たとえばフィルム、シート、板、パイプ、容器を調製するのに好適に用いられ

る。

#### 【００９７】ポリオレフィン成形品

本発明に係るポリオレフィン成形品は、上記の、本発明に係る樹脂組成物から形成されている。ポリオレフィン成形品は、たとえば上記した従来公知の成形方法により調製することができる。

【００９８】上記のような成形方法により得られるポリオレフィン成形品としては、たとえばフィルム、シート、板、パイプ、容器、ハウジング、部品などが挙げられる。

#### 樹脂用添加剤

本発明に係る樹脂用添加剤は、前記した高分子化合物（Ｂ）からなる添加剤である。この添加剤は、ペレット、ワックス状、液状で用いられ、また樹脂と混練したマスターバッチとして用いることができる。

【００９９】この添加剤の主な用途としては、永久制電樹脂用の帯電防止剤、樹脂の防曇剤などが挙げられる。

#### 【０１００】

【発明の効果】本発明に係る樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂（Ａ）の他に、特定の高分子化合物（Ｂ）たとえば前記のポリウレタン（Ｂ１）もしくは（Ｂ２）を含有しているので、特別な処理工程を要することなく、親水化効果が良好で、かつ、その親水化効果の持続性に優れた表面を有するポリオレフィン成形品を調製することができる。すなわち、本発明に係る樹脂組成物は、接着性、塗装性、印刷性、メッキ性、帯電防止性、防曇性、流動性に優れたフィルム、シート、板、パイプ、容器等の成形品を調製することができる。

【０１０１】本発明に係るポリオレフィン成形品は、上記樹脂組成物からなるので、親水化効果が良好で、その親水化効果の持続性に優れた表面を有し、接着性、塗装性、印刷性、メッキ性、帯電防止性、防曇性、流動性に優れている。本発明に係る樹脂用添加剤は、特定の高分子化合物（Ｂ）からなるので、帯電防止性能、流動性等に優れ、帯電防止剤、防曇剤として好適である。

#### 【０１０２】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例におけるキャストフィルムの流動性評価は、下記のようにして行なった。

<流動性評価>キャストフィルムの流動性評価は、下記の方法により求めた流動開始時間により行なった。

【０１０３】流動開始時間；２００ｍｌ容量のビーカーに４０℃の水５０ｍｌを入れ、ビーカーの口をキャストフィルムで覆い、密閉した。次いで、このビーカーを２０℃の室内に設置した４０℃の恒温水槽中に、水平に対し１０度の傾きで固定してフィルム内面に付着した水滴が流れ始めるまでの時間（流動開始時間）を観察、記録した。

【０１０４】流動性の評価基準；

合格：流滴開始時間 ≤ 180分

不合格：流滴開始時間 > 180分

実施例および比較例におけるフィルムおよびシートの帯電防止性能評価は、下記のようにして行なった。

<帯電防止性能評価> JIS K6911に準じて

(株)アドバンテスト製絶縁抵抗試験機R8340Aを利用してキャストフィルムまたはプレスシートの表面固有抵抗の経時変化を測定した。

【0105】測定条件：温度23℃、湿度50%RH

測定時間：上記フィルムまたはシート成形後1、30、60、90日目

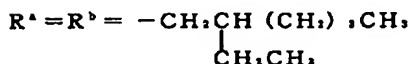
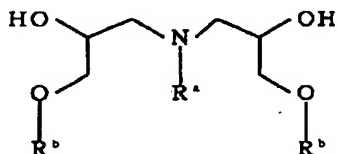
【0106】

【製造例1】【楕形ジオール(D-1)の製造】500mlの丸底フラスコにマグネチックスターラー、温度計および滴下ロートを設置し、2-エチルヘキシルアミン【関東化学(株)製】64.6gを仕込み、フラスコ内を窒素で置換した。

【0107】次いで、オイルバスでフラスコを60℃に加熱し、攪拌しながら、滴下ロートから2-エチルヘキシルグリシジルエーテル【旭電化工業(株)製、商品名 アデカグリシロールED518、エポキシ価=220】220.0gを40分かけて滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を80℃に上げて、フラスコを10時間加熱した。続いて、オイルバスの温度を160℃に上げて、真空ポンプを用いて、3mmHgの真空度で少量の未反応物を減圧留去した。2-エチルヘキシルアミン1モルに対して2-エチルヘキシルグリシジルエーテルが2モルの比率で付加した楕形ジオール(D-1)(OH価からの平均分子量537)を収率90%で得た。このジオール(D-1)は、下式で示される。

【0108】

【化30】



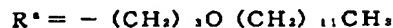
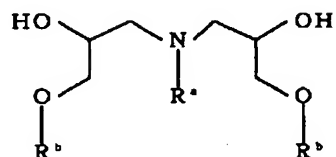
【0109】

【製造例2】【楕形ジオール(D'-1)の製造】3-ドデシルオキシプロピルアミン【広栄化学工業(株)製】110.9gとドデシルグリシジルエーテル【旭電化工業(株)製、商品名 アデカグリシロールED502、エポキシ価=304】277.1gから、製造例1と同様の操作により、3-ドデシルオキシプロピルアミン1モルに対してドデシルグリシジルエーテルが2モルの比率で付加した楕形ジオール(D'-1)(OH価からの平

均分子量802)を収率90%で得た。このジオール(D'-1)は、下式で示される。

【0110】

【化31】



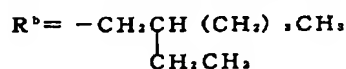
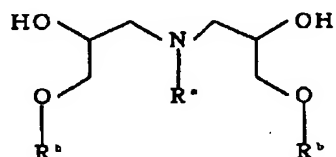
【0111】

【製造例3】【楕形ジオール(D'-2)の製造】3-ドデシルオキシプロピルアミン【広栄化学工業(株)製】93.7gと2-エチルヘキシルグリシジルエーテル【旭電化工業(株)製、商品名 アデカグリシロールED518、エポキシ価=220】220.0gから、製造例1と同様の操作により、3-ドデシルオキシプロピルアミン1モルに対して2-エチルヘキシルグリシジルエーテルが2モルの比率で付加した楕形ジオール(D'-2)

(OH価からの平均分子量620)を収率90%で得た。このジオール(D'-2)は、下式で示される。

【0112】

【化32】



【0113】

【製造例4】【プレポリマー(P-1)の製造】200ml容量の二ロナス型フラスコにマグネチックスターラー、オイルバス、窒素導入管、水冷式冷却管を設置した。製造例1で合成した楕形ジオール(D-1)を48.65g、およびヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)【日本ポリウレタン工業(株)製、NCO価=49.3%】22.89gを仕込み、窒素導入管から窒素を流入させてフラスコ内の空気を窒素で置換した。

【0114】次いで、フラスコ内部を攪拌しながらオイルバスで90℃に加熱し、この状態で反応を5時間継続させた。所定時間経過後、フラスコ全体を氷水で冷却し



て反応を終了させた。この一連の操作により、淡黄色で高粘性液体状のプレポリマー（P-1）[NCO/OH=1.5モル/モル、NCO価=5.8%]を得た。得られたプレポリマー（P-1）は、主に1分子の櫛形ジオール（D-1）が有する2つの水酸基の各々に1分子ずつのヘキサメチレンジイソシアナートが付加した分子、櫛形ジオール（D-1）とヘキサメチレンジイソシアナート（HMDI）とがウレタン結合（-NH・CO・O-）により付加重合した高分子、および未反応のヘ

キサメチレンジイソシアナートなどからなる混合物であった。

【0115】

【製造例5～7】[プレポリマー（P-2）～（P-4）の製造] 製造例4において、原料組成を第1表に示す組成にした以外は、製造例4と同様にして、プレポリマー（P-2）～（P-4）を製造した。

【0116】

【表1】

第1表

	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7
櫛形ジオール				
種類	D-1	D-1	D'-1	D'-2
分子量	537	537	802	620
原料組成 [wt%]				
櫛形ジオール	68.0	51.5	76.1	36.6
HMDI	32.0	48.5	23.9	63.4
プレポリマー名	P-1	P-2	P-3	P-4
NCO/OH	1.5	3.0	1.5	5.5
NCO価 [%]	5.8	15.7	3.8	25.7

【0117】

【製造例8】[ポリウレタン（PU-1）の製造] 1000ml容量のSUS製セバブルフラスコに市販のPEG1000〔純正化学（株）製、数平均分子量（Mn）=956〕を140g仕込み、窒素シール下で150℃にて溶解し、これを攪拌しながら減圧下（2mmHg）で3時間乾燥した。PEG1000の乾燥物中に残留する水分は200ppmであった。

【0118】次いで、このフラスコ内の温度を90℃まで温度を下げ、フラスコ内を1気圧の窒素で満たした。そして、このフラスコ内に、酸化防止剤としてBHT（ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン）を300ppm加えた。次いで、フラスコ内の温度を70℃まで下げ、フラスコ内を攪拌しながら、製造例4で得たプレポリマー（P-1）を20.56g、ヘキサメチレンジイソシアナート〔日本ポリウレタン工業（株）製、NCO価=49.3%〕を20.04g仕込み、さらに、触媒としてジブチルスズジラウレート（DBTDL）を0.05g添加すると、フラスコ内の物質が次第に増粘した。触媒添加より20分後、攪拌を止めて70℃で2時間、続いて120℃に温度を上げて2時間一定温度に保ち、その後フラスコから生成物を取り出した。取り出した生成物は、白色ないしは淡黄色で溶解していたが、室温まで冷

却させて固化したポリウレタン（PU-1）を得た。

【0119】得られたポリウレタン（PU-1）は、NCO/OH=0.90モル/モルであった。

【0120】

【製造例9～22】[ポリウレタン（PU-2）～（PU-15）の製造] 製造例8において、原料組成を第2表に示す組成にした以外は、製造例8と同様にして、ポリウレタン（PU-2）～（PU-15）を製造した。

【0121】

【製造例23】[ポリウレタン（PU-16）の製造] 製造例8において、原料組成を第2表に示す組成にした、すなわちプレポリマー（P-1）を用いずに、PEG6000とHMDIのみを用いた以外は、製造例8と同様にして、ポリウレタン（PU-16）を製造した。

【0122】

【製造例24】製造例8において、原料組成を第2表に示す組成にした、すなわちプレポリマーを用いずに、PEG6000、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）1000とHMDIのみを用いた以外は、製造例8と同様にして、ポリウレタン（PU-17）を製造した。

【0123】

【表2】

第2表

製造例	ポリウレタン	PEG		PTMG		プレポリマー		追加HMDI 配合量 [wt%]	Mw ×10 <sup>3</sup>
		種類	配合量 [wt%]	種類	配合量 [wt%]	種類	配合量 [wt%]		
8	PU-1	PEG1000	77.5	—	—	P-1	11.4	11.1	21
9	PU-2	PEG4000	90.1	—	—	P-1	6.7	3.2	67
10	PU-3	PEG4000	85.1	—	—	P-1	12.6	2.3	64
11	PU-4	PEG4000	73.0	—	—	P-1	27.0	0.1	58
12	PU-5	PEG6000	87.2	—	—	P-1	12.8	0.0	154
13	PU-6	PEG6000	94.8	—	—	P-2	5.2	0.0	164
14	PU-7	PEG6000	41.0	PTMG1000	41.01	P-2	15.9	2.1	88
15	PU-8	PEG1000	78.1	—	—	P-3	10.3	11.7	22
16	PU-9	PEG1000	60.8	—	—	P-3	32.0	7.3	20
17	PU-10	PEG4000	74.2	—	—	P-3	24.4	1.4	59
18	PU-11	PEG4000	65.4	—	—	P-3	34.4	0.3	54
19	PU-12	PEG1000	77.5	—	—	P-4	21.2	1.4	18
20	PU-13	PEG1000	67.2	—	—	P-2	32.7	0.1	20
21	PU-14	PEG1000	70.4	—	—	P-2	29.4	0.2	18
22	PU-15	PEG1000	68.2	—	—	P-2	31.5	0.3	37
23	PU-16	PEG6000	98.3	—	—	—	—	1.7	175
24	PU-17	PEG6000	80.1	PTMG1000	16.0	—	—	3.9	142

(註1) PEG1000のMn=956、PEG4000のMn=3450、PEG6000のMn=8700

(註2) PTMG (ポリテトラメチレンエーテルグリコール) のMn=976

(註3) Mw(重量平均分子量)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて求めた(標準物質: ポリスチレン)。

【0124】

【表3】

第2表(続き)

製造例	ポリウレタン		
	楕形ジオール含有率 [wt%]	NCO/OH [mol/mol]	D/(A+D) [mol/mol]
8	7.7	0.9	0.15
9	4.5	0.9	0.24
10	8.5	0.9	0.39
11	18.3	0.9	0.62
12	8.7	0.9	0.62
13	2.7	0.9	0.32
14	8.2	0.9	0.25
15	7.8	0.9	0.11
16	24.3	0.9	0.32
17	18.6	0.9	0.52
18	26.1	0.9	0.63
19	7.7	0.9	0.13
20	16.8	0.9	0.31
21	15.2	0.9	0.28
22	16.2	0.98	0.30
23	0	0.9	0
24	0	0.9	0

(註) 表中のD: 楕形ジオール

A: PEG、またはPEG+PTMG

【0125】

A) [商品名 エボリユーSP2040、三井化学

【実施例1】エチレン・1-ヘキセン共重合体(PO-

(株)製、密度(ASTM D 1505)=0.918g/c

m<sup>3</sup>、MFR (ASTM D 1238, 190℃、2.16kg荷重) = 3.8 g/10分] 90重量部と、製造例8で得られたポリウレタン (PU-1) 10重量部とを、30mmφ二軸押出機 (HAAKE) を用いて180℃の温度設定で熔融混練し、樹脂組成物のペレットを得た。

【0126】次いで、このペレットから、Tダイを装備した20mmφ一軸押出機を用い、成形温度190℃で、厚み70μmのキャストフィルムを成形した。このフィルムについて、流滴性の評価を上記方法にて行なった。結果を第3表に示す。

【0127】

【実施例2】実施例1において、PO-AおよびPU-1の配合量をそれぞれ80重量部、20重量部に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0128】

【実施例3~16】実施例1において、PO-Aを第3表に示す配合量にし、かつ、第3表に示すポリウレタンおよび配合量にした以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0129】

【実施例17】実施例1において、PO-Aの代わりに、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (PO-B) [商品名 P-1403、三井・デュポン ポリケミカル (株) 製、MFR (ASTM D 1238, 190℃、2.16kg荷重) = 1.3 g/10分、酢酸ビニル含有量=14重量%] を用い、PU-1の代わりに製造例10で得たPU-3を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0130】

【実施例18】実施例1において、PO-Aの代わりにPO-Bを用い、PU-1の代わりに製造例19で得たPU-12を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0131】

【実施例19】実施例1において、PO-Aの代わりにPO-Bを用い、PU-1の代わりに製造例20で得たPU-13を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0132】

【実施例20】実施例1において、PO-Aの代わりに、エチレン・アクリル酸エチル共重合体 (PO-C) [商品名 A-701、三井・デュポン ポリケミカル (株) 製、MFR (ASTM D 1238, 190℃、2.16kg荷重) = 5 g/10分、アクリル酸エチル含有量=9重量%] を用い、PU-1の代わりに製造例10で得たPU-3を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0133】

【実施例21】実施例1において、PO-Aの代わり

に、エチレン・メタクリル酸共重合体 (PO-D) [商品名 N0903HC、三井・デュポン ポリケミカル (株) 製、MFR (ASTM D 1238, 190℃、2.16kg荷重) = 3 g/10分、メタクリル酸含有量=9重量%] を用い、PU-1の代わりに製造例10で得たPU-3を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0134】

【実施例22】実施例1において、PO-Aの代わりに、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (PO-E) [商品名 ミラソン151、三井・デュポン ポリケミカル (株) 製、密度 (ASTM D1505) = 0.923 g/cm<sup>3</sup>、MFR (ASTM D 1238, 190℃、2.16kg荷重) = 2.0 g/10分、酢酸ビニル含有量=3.5重量%] を用い、PU-1の代わりに製造例21で得たPU-14を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0135】

【実施例23】実施例1において、PO-Aの代わりに、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (PO-E) を用い、PU-1の代わりに製造例22で得たPU-15を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0136】

【実施例24】エチレン・酢酸ビニル共重合体 (PO-E) 90重量部と、製造例21で得られたポリウレタン (PU-14) 10重量部とε-カプロラクタムブロック型イソシアネート [商品名 クレラン VP LS 2122、バイエル (株) 製] 2重量部とを、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0137】

【実施例25】エチレン・酢酸ビニル共重合体 (PO-E) 90重量部と、製造例22で得られたポリウレタン (PU-15) 10重量部とダイマー型イソシアネート [商品名 クレラン VP LS 2147、バイエル (株) 製] 2重量部とを、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0138】

【比較例1】実施例1において、PU-1の代わりに製造例23で得たPU-16を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0139】

【比較例2】実施例1において、PO-AおよびPU-1の配合量をそれぞれ100重量部、0重量部に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0140】

【比較例3】実施例1において、PO-AおよびPU-1の代わりに、PO-Bのみを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0141】

【比較例4】実施例1において、PO-AおよびPU-1の代わりに、PO-Cのみを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0142】

【比較例5】実施例1において、PO-AおよびPU-1の代わりに、PO-Dのみを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0143】

【比較例6】実施例1において、PO-Aの代わりに、エチレン・酢酸ビニル共重合体（PO-E）を用い、P

U-1の代わりにポリエーテル含有高分子化合物である永久帯電防止剤（AS-1）〔商品名 Irgastat P18、チバスペシャルティケミカルズ社製〕を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0144】

【比較例7】実施例1において、PU-1の代わりに製造例24で得たPU-17を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

【0145】

【表4】

第3表

	実 施 例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
樹脂組成物の組成											
ポリオレフィン樹脂											
種 類	PO-A	PO-A	PO-A	PO-A	PO-A	PO-A	PO-A	PO-A	PO-A	PO-A	PO-A
配合量 [重量部]	90	80	90	90	90	90	80	60	90	95	90
ポリウレタン											
種 類	PU-1	PU-1	PU-8	PU-9	PU-2	PU-3	PU-3	PU-3	PU-4	PU-5	PU-5
配合量 [重量部]	10	20	10	10	10	10	20	40	10	5	10
フィルムの物性											
流動開始時間 [分]	79	69	120	130	125	110	97	76	70	146	109
評 価	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【0146】

【表5】

第3表 (続き)

	実 施 例											
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
樹脂組成物の組成												
ポリオレフィン樹脂												
種 類	PO-A	PO-A	PO-A	PO-A	PO-A	PO-B	PO-B	PO-B	PO-C	PO-D	PO-E	PO-E
配合量 [重量部]	80	80	80	90	90	90	90	90	90	90	90	90
ポリウレタン												
種 類	PU-5	PU-5	PU-7	PU-10	PU-11	PU-3	PU-12	PU-13	PU-3	PU-3	PU-14	PU-15
配合量 [重量部]	20	20	20	10	10	10	10	10	10	10	10	10
フィルムの物性												
流動開始時間 [分]	85	91	130	114	120	100	66	85	108	113	12	6
評 価	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【0147】

【表6】

第3表 (続き)

【0148】

【表7】

	実施例 2 4	実施例 2 5
樹脂組成物の組成		
ポリオレフィン樹脂		
種 類	PO-E	PO-E
配合量 [重量部]	90	90
ポリウレタン		
種 類	PU-14	PU-15
配合量 [重量部]	10	10
架橋剤		
種 類	クレラン VP LS 2122	クレラン VP LS 2147
配合量 [重量部]	2	2
フィルムの物性		
流滴開始時間 [分]	2 1	2 5
評 価	合格	合格

第3表 (続き)

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
樹脂組成物の組成					
ポリオレフィン樹脂					
種 類	PO-A	PO-A	PO-B	PO-C	PO-D
配合量 [重量部]	90	100	100	100	100
ポリウレタン					
種 類	PU-16				
配合量 [重量部]	10				
フィルムの物性					
流滴開始時間 [分]	210	>240	>240	>240	>240
評 価	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

【0149】

【表8】

第3表 (続き)

	比較例6	比較例7
樹脂組成物の組成		
ポリオレフィン樹脂		
種 類	PO-E	PO-A
配合量 [重量部]	90	90
ポリエーテル含有 高分子化合物		
種 類	AS-1	PU-17
配合量 [重量部]	10	10
フィルムの物性		
流滴開始時間 [分]	220	210
評 価	不合格	不合格

## 【0150】

【実施例26】実施例1で得たフィルムと同じフィルムを、60℃の恒温水槽中で60日間浸漬処理した後、流滴開始時間を上記方法に従って測定した。なお、恒温水槽の水は、常時少量ずつ排出し新しい水を補給した。結果を第4表に示す。

## 【0151】

【実施例27】実施例26において、実施例17で得たフィルムと同じフィルムを用いた以外は、実施例26と同様に浸漬処理を行なって流滴開始時間を測定した。その結果を第4表に示す。

## 【0152】

【比較例8】エチレン・1-ヘキセン共重合体(PO-A)98重量部と、界面活性剤混合物(グリセリンモノステアレート30重量%とジグリセリンセスキステアレート70重量%との混合物;以下、SF-1と略す。)2重量部とを、30mmφ二軸押出機(HAAKE)を用いて180℃の温度設定で熔融混練し、樹脂組成物のペレットを得た。

【0153】次いで、このペレットから、Tダイを装備した20mmφ一軸押出機を用い、成形温度190℃で、厚み70μmのキャストフィルムを成形した。次いで、このキャストフィルムについて、流滴開始時間を上

記方法に従って測定した。その結果を第4表に示す。

## 【0154】

【比較例9】実施例26において、比較例8で得たフィルムと同じフィルムを用いた以外は、実施例26と同様に浸漬処理を行なって、その流滴開始時間を測定した。その結果を第4表に示す。

## 【0155】

【比較例10】比較例8において、エチレン・1-ヘキセン共重合体(PO-A)の代わりにエチレン・酢酸ビニル共重合体(PO-B)を用いた以外は、比較例8と同様に、キャストフィルムを調製し、その流滴開始時間を測定した。その結果を第4表に示す。

## 【0156】

【比較例11】実施例26において、比較例10で得たフィルムと同じフィルムを用いた以外は、実施例26と同様に浸漬処理を行なって、その流滴開始時間を測定した。その結果を第4表に示す。

## 【0157】

【実施例28】実施例26において、実施例22で得たフィルムと同じフィルムを用いた以外は、実施例26と同様に浸漬試験を行なって流滴開始時間を測定した。その結果を第4表に示す。

## 【0158】

【実施例29】実施例26において、実施例23で得たフィルムと同じフィルムを用いた以外は、実施例26と同様に浸漬試験を行なって流滴開始時間を測定した。その結果を第4表に示す。

## 【0159】

【実施例30】実施例26において、実施例24で得たフィルムと同じフィルムを用いた以外は、実施例26と同様に浸漬試験を行なって流滴開始時間を測定した。その結果を第4表に示す。

## 【0160】

【実施例31】実施例26において、実施例25で得たフィルムと同じフィルムを用いた以外は、実施例26と同様に浸漬試験を行なって流滴開始時間を測定した。その結果を第4表に示す。

## 【0161】

## 【表9】

第4表

	実 施 例		比 較 例			
	2 6	2 7	8	9	1 0	1 1
樹脂組成物の組成						
ポリオレフィン樹脂						
種 類	PO-A	PO-B	PO-A	PO-A	PO-B	PO-B
配合量 [重量部]	90	90	98	98	98	98
ポリウレタン						
種 類	PU-1	PU-3				
配合量 [重量部]	10	10				
界面活性剤						
種 類			SF-1	SF-1	SF-1	SF-1
配合量 [重量部]			2	2	2	2
フィルムの物性						
流滴開始時間 [分]	85	106	65	>240	50	>240
評 価	合格	合格	合格	不合格	合格	不合格

【0162】

【表10】

第4表 (続き)

	実 施 例			
	2 8	2 9	3 0	3 1
樹脂組成物の組成				
ポリオレフィン樹脂				
種 類	PO-E	PO-E	PO-E	PO-E
配合量 [重量部]	90	90	90	90
ポリウレタン				
種 類	PU-14	PU-15	PU-14	PU-15
配合量 [重量部]	10	10	10	10
架橋剤				
種 類			クレラン VP LS 2122	クレラン VP LS 2147
配合量 [重量部]			2	2
フィルムの物性				
流滴開始時間 [分]	95	72	45	32
評 価	合格	合格	合格	合格

【0163】

【実施例32】実施例22で得られたフィルムと同じフィルムを用いて、帯電防止性能の評価を行なった。結果を第5表に示す。

【0164】

【実施例33】実施例23で得られたフィルムと同じフィルムを用いて、帯電防止性能の評価を行なった。結果を第5表に示す。

【0165】

【実施例34】実施例1においてPO-Aの代わりにPブロックポリマー (PO-F) [商品名 J705、

(株) グランドポリマー製、密度 (ASTM D1505) = 0.91 g/cm<sup>3</sup>、MFR (ASTM D 1238, 230℃、2.16kg 荷重) = 10 g/10分] 90重量部とポリウレタン (PU-1) の代わりにポリウレタン (PU-15) 10重量部を用いて実施例1と同様にしてキャストフィルムを成形した。このフィルムについて帯電防止性能の評価を行なった。結果を第5表に示す。

【0166】

【実施例35】実施例1においてPO-Aの代わりにPブロックポリマー (PO-F) 90重量部とポリウレタン (PU-1) の代わりにポリウレタン (PU-3)

10重量部を用いて樹脂組成物のペレットを得た。次いで、このペレットから70tonプレス成形機を用い成形温度200℃で厚み2mmのプレスシートを成形した。このシートについて帯電防止性能の評価を行なった。結果を第5表に示す。

【0167】

【比較例12】実施例1において、PO-Aの代わりにPO-Eを用い、ポリウレタンの代わりに高分子型帯電防止剤(AS-2)【商品名SD100、三井デュボンポリケミカル(株)製】を用いた以外は、実施例1と同様にして、厚み70μmのキャストフィルムを成形した。このフィルムについて帯電防止性能の評価を行なった。結果を第5表に示す。

【0168】

【比較例13】実施例35において、PO-Fの代わり

にPO-F80重量部を用い、ポリウレタンの代わりに永久帯電防止剤(AS-1)20重量部を用いた以外は、実施例35と同様にして、厚み2mmのプレスシートを成形した。このシートについて帯電防止性能の評価を行なった。結果を第5表に示す。

【0169】

【比較例14】実施例1において、PO-Aの代わりに、エチレン・酢酸ビニル共重合体(PO-E)を用い、PU-1の代わりに製造例24で得たPU-17を用いた以外は、実施例1と同様にして、厚み2mmのプレスシートを成形した。このシートについて帯電防止性能の評価を行なった。結果を第5表に示す。

【0170】

【表11】

第5表

	実 施 例				比 較 例		
	32	33	34	35	12	13	14
樹脂組成物の組成							
ポリオレフィン樹脂							
種 類	PO-E	PO-E	PO-F	PO-F	PO-E	PO-F	PO-E
配合量 [重量部]	90	90	90	90	90	80	90
ポリウレタン							
種 類	PU-14	PU-15	PU-15	PU-3			PU-17
配合量 [重量部]	10	10	10	10			10
帯電防止剤							
種 類					AS-2	AS-1	
配合量 [重量部]					10	20	
フィルム等の物性							
表面固有抵抗 [Ω]							
1日	3.0E+11	3.7E+11	3.0E+11	4.3E+11	1.1E+15	1.3E+14	4.8E+15
30日	5.4E+11	6.0E+11	4.5E+11	3.8E+11	1.5E+15	1.2E+14	3.9E+15
60日	1.2E+12	1.1E+12	1.0E+12	1.0E+12	1.3E+15	1.2E+14	4.0E+15
90日	1.5E+12	1.2E+12	1.4E+12	1.5E+12	9.1E+14	1.5E+14	4.2E+15

フロントページの続き

(72)発明者 種 市 大 樹  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内



F ターム(参考) 4F071 AA15 AA20 AA21X AA28X  
AA33X AA53 AF04 AF56  
AH07 AH16 AH17 BB05 BB06  
BB07 BC01 BC04 BC05  
4J002 BB051 BB061 BB071 BB081  
BB231 CK042 GM00 GN00  
GQ00  
4J034 BA03 CA03 DA01 DB03 DG03  
DG04 DG05 DG23 HA07 HA08  
HC03 HC12 HC13 HC17 HC22  
HC46 HC52 HC54 HC61 HC64  
HC67 HC71 HC73 RA19